

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

K 14-40 05

KPC-298

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-347557

[ST.10/C]:

[JP2002-347557]

出 願 人

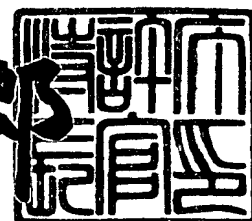
Applicant(s):

関西ペイント株式会社

2003年 2月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3011389

【書類名】 特許願

【整理番号】 K14-39

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 澤田 英典

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 飯島 英基

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 西口 滋朗

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 神門 孝司

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095175

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 秀夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 44315

【出願日】 平成14年 2月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012955

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記成分、

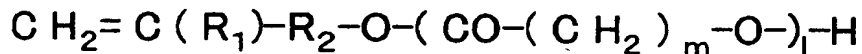
成分 (A) : エポキシ当量が 4 0 0 ~ 3 0 0 0 のエポキシ樹脂 (a - 1) にアミノ基含有化合物 (a - 2) を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂 (A)

成分 (B) : 水酸基含有アクリル系モノマー (b) にラクトン類を付加してなる下記の式 (1) 又は式 (2) で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー (b - 1) と、グリシジル (メタ) アクリレート (b - 2) を必須成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モノマー (b - 3) をラジカル共重合して得られる共重合体樹脂に、アミノ基含有化合物 (b - 4) を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂 (B)、

成分 (C) : 硬化成分としてブロック化ポリイソシアネート硬化剤 (C) を含有し、

上記、成分 (A)、成分 (B)、成分 (C) の固形分合計を基準にして、成分 (A) を 5 ~ 8 0 重量%、成分 (B) が 5 ~ 8 0 重量%、成分 (C) を 1 0 ~ 4 0 重量%含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

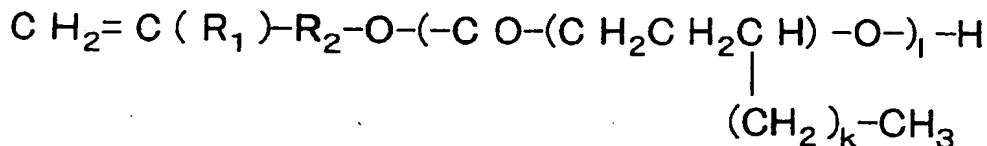
【化 1】



式 (1)

(R_1 は H、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は、又は $-(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は $-\text{O}-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_n-$ のいずれかを表し、 $l = 3 \sim 10$ 、 $m = 4 \sim 8$ 、 $n = 1 \sim 10$ の整数を表す)

【化 2】



式 (2)

(R_1 はH、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(CH_2)_n-$ 、又は、 $-(CO)O-(CH_2)_n-$ 、又は $-O-(CO)-(CH_2)_n-$ のいずれかを表し、 $l=3\sim 10$ 、 $k=0\sim 4$ 、 $n=1\sim 10$ の整数を表す)

【請求項2】 アミノ基含有アクリル樹脂 (B) が、構成するモノマーの固形分合計量に対して、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートにラクトン類を付加してなる式 (1)、又は式 (2) で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性アクリル系モノマー (b-1) を5～40重量%、グリシジル (メタ) アクリレートを2～30重量%、その他のラジカル共重合性モノマー (b-3) を30～93重量%を配合し、ラジカル共重合反応して得られる樹脂に、さらにアミノ基含有化合物 (b-4) を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂 (B) である、請求項1に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】 ラクトン類が、 ϵ -カプロラクトンである、請求項1又は2に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項4】 アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) はアミン価が40～80 mg KOH/g の範囲の樹脂である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項5】 アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) の1級水酸基価が10～200 mg KOH/g の範囲である、請求項1乃至4のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項6】 アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) は数平均分子量500～5000の樹脂である、請求項1乃至5のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項7】 アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) は溶解性パラメーター δ_A が9.5～11.5の樹脂である、請求項1乃至6のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項8】 アミノ基含有アクリル樹脂 (B) は水酸基価が10～300 mg KOH/g の範囲の樹脂である、請求項1乃至7のいずれか1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項 9】 アミノ基含有アクリル樹脂 (B) はアミン価が 1 0 ~ 1 2 5 m g K O H / g の範囲の樹脂である、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項 1 0】 アミノ基含有アクリル樹脂 (B) は数平均分子量が 1 0 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の樹脂である、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項 1 1】 アミノ基含有アクリル樹脂 (B) は溶解パラメーター δ_A が 9 . 5 ~ 1 1 . 5 の樹脂である、請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項 1 2】 1 種以上の芳香族系イソシアネートと 1 種以上の脂肪族系、又は脂環族系イソシアネートからなるブロック化ポリイソシアネート硬化剤 (C) を含有する、請求項 1 乃至 1 1 のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項 1 3】 アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) とアミノ基含有アクリル樹脂 (B) の溶解性パラメーター δ_A の差が 0 ~ 0 . 7 である、請求項 1 乃至 1 2 のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

【請求項 1 4】 請求項 1 乃至 1 3 のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物に、該組成物の固形分 1 0 0 重量%に対して、ビスマス化合物 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%を配合したカチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 . 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐候性、防食性に優れ、かつ長期の浴安定性が良好なカチオン電着塗料を得ることのできるカチオン性樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

カチオン電着塗料は主に、自動車下塗り用を始め幅広い用途に使用されており、従来種々の特性を有するものが開発されている。

従来、エポキシ樹脂とアクリル樹脂を含有し、その溶解性パラメーターの差に

よる層分離によって、鋼板側に防食性に優れたエポキシ樹脂を多く含有する層が形成され、塗膜表面側にアクリル樹脂が多く含有する層が形成することによって、耐候性と防食性の両立を図った発明として、特開平8-333528号公報、特開平10-292131号公報、特開2000-345394号公報、特開2001-234116号公報などがある。

またカチオン電着塗装は、 $5\sim 300\text{ m}^2$ の電着槽にカチオン電着塗料を満たし、被塗物である自動車ボディや部品に電圧を印加することによって塗膜が析出し、焼付け乾燥することによって塗膜が形成される。

カチオン電着塗料が塗装されるカチオン電着塗装設備は、電着槽の他に、回収水洗設備、UF濾過設備、精密濾過設備などがあり、カチオン電着塗料は、循環や回収液の水洗による機械的シェア、濾過設備を透過する差圧による機械的シェア、電着槽内のポンプのサクシオンやデリバリ一時に生じる機械的シェア、また自動車ボディが持ち込む脱脂液や化成液のコンタミや溶剤の揮発による化学的シェアなど、多くのシェアを受けている。

また塗装される被塗物が少なくなると持ち出される塗料が減るため、補給され塗料も少なくなる。そのことから、古い塗料が上記のような機械的シェアや化学的シェアを長期間にわたって受けることとなり、例えば、ライン塗装によって減った塗料を、補給によって電着槽に同じ容量の塗料を投入するに1ヶ月を要した場合、1ターンオーバー／月（置換率約65％／月）である。

ここで0.1ターンオーバー／月の電着塗装ライン（以下、低速ターンオーバーのラインと称する場合もある）は、電着槽内の塗料が65％置換するのに10ヶ月を要することとなり、残りの35％はそれ以上の期間に渡ってシェアを受けることとなる。

このことからカチオン電着塗料の長期間に渡る塗料安定性は重要であり、従来の発明に挙げられたような溶解性パラメーターが極端に離れた樹脂を用いたカチオン電着塗料を低速ターンオーバーのラインに適用すると、仕上がり性の低下、精密濾過の目づまり、UF濾過の目づまり、電着槽に発生する凝集ブツによる清掃などのメンテナンスなどの問題点が生じることがあり、長期の塗料安定性に優れ、耐候性と防食性を有するカチオン電着塗料の開発が求められていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アミノ基含有エポキシ樹脂（A）、水酸基含有アクリル系モノマーにラクトン類を付加してなるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマーとグリシジル（メタ）アクリレートを必須成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モノマーをラジカル共重合して得られる共重合体樹脂に、アミノ基含有化合物）を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂（B）、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）を配合することにより、塗料安定性に優れ良好な耐候性と防食性を有するカチオン電着塗料を発明した。

【0004】

即ち本発明は、

「1. 下記成分、

成分（A）：エポキシ当量が400～3000のエポキシ樹脂（a-1）にアミノ基含有化合物（a-2）を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂（A）

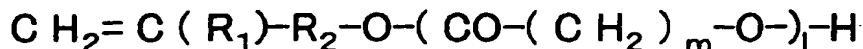
成分（B）：水酸基含有アクリル系モノマー（b）にラクトン類を付加してなる下記の式（1、又は式（2）で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー（b-1）と、グリシジル（メタ）アクリレート（b-2）を必須成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モノマー（b-3）をラジカル共重合して得られる共重合体樹脂に、アミノ基含有化合物（b-4）を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂（B）、

成分（C）：硬化成分としてブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）を含有し、

上記、成分（A）、成分（B）、成分（C）の固形分合計を基準にして、成分（A）を5～80重量%、成分（B）が5～80重量%、成分（C）を10～40重量%含有することを特徴とする カチオン電着塗料組成物。

【0005】

【化3】



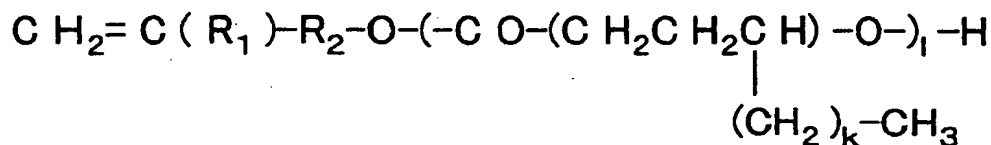
【0006】

式(1)

(R_1 はH、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は、又は $-(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は $-\text{O}-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_n-$ のいずれかを表し、 $l=3\sim 10$ 、 $m=4\sim 8$ 、 $n=1\sim 10$ の整数を表す)

【0007】

【化4】



【0008】

式(2)

(R_1 はH、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は、又は $-(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は $-\text{O}-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_n-$ のいずれかを表し、 $l=3\sim 10$ 、 $k=0\sim 4$ 、 $n=1\sim 10$ の整数を表す)

2. アミノ基含有アクリル樹脂(B)が、構成するモノマーの固形分合計量に対して、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートにラクトン類を付加してなる式(1)、又は式(2)で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性アクリル系モノマー(b-1)を5~40重量%、グリシジル(メタ)アクリレートを2~30重量%、その他のラジカル共重合性モノマー(b-3)を30~93重量%を配合し、ラジカル共重合反応して得られる樹脂に、さらにアミノ基含有化合物(b-4)を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂(B)である、1項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

3. ラクトン類が、ε-カプロラクトンである、1項又は2項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

4. アミノ基含有エポキシ樹脂(A)はアミン価が40~80mg KOH/

g の範囲である、1 項乃至 3 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

5. アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) の 1 級水酸基価が 10 ~ 200 mg KOH / g の範囲である、1 項乃至 4 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

6. アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) は数平均分子量 500 ~ 5000 の樹脂である、1 項乃至 5 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

7. アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) は溶解性パラメーター δ_A が 9.5 ~ 11.5 の樹脂である、1 項乃至 6 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

8. アミノ基含有アクリル樹脂 (B) は水酸基価が 10 ~ 300 mg KOH / g の範囲の樹脂である、1 項乃至 7 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

9. アミノ基含有アクリル樹脂 (B) はアミン価が 10 ~ 125 mg KOH / g の範囲の樹脂である、1 項乃至 8 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

10. アミノ基含有アクリル樹脂 (B) は数平均分子量が 10000 ~ 50000 の樹脂である、1 項乃至 9 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

11. アミノ基含有アクリル樹脂 (B) は溶解パラメーター δ_A が 9.5 ~ 11.5 の樹脂である、1 項乃至 10 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

12. 1 種以上の芳香族系イソシアネートと 1 種以上の脂肪族系、又は脂環族系イソシアネートからなるブロック化ポリイソシアネート硬化剤 (C) を含有する、1 項乃至 11 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

13. アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) とアミノ基含有アクリル樹脂 (B) の溶解性パラメーター δ_A の差が 0 ~ 0.7 である、1 項乃至 12 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物。

14. 1 項乃至 13 項のいずれか 1 項に記載されたカチオン電着塗料組成物

に、該組成物の固形分 1 0 0 重量%に対して、ビスマス化合物 0. 0 1 ~ 1 0 重量%を配合したカチオン電着塗料組成物。」

に関する。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】

本発明は、塗料安定性、耐候性、防食性に優れるカチオン性樹脂組成物に関する。

アミノ基含有エポキシ樹脂 (A) :

アミン基含有エポキシ樹脂としては、例えば、(I) ポリエポキシ化合物と 1 級モノー及びポリアミン、2 級モノー及びポリアミン又は 1、2 級混合ポリアミンとの付加物 (例えば、米国特許第 3, 9 8 4, 2 9 9 号明細書) ; (II) ポリエポキシド化合物とケチミン化された 1 級アミノ基を有する 2 級モノー及びポリアミンとの付加物 (例えば、米国特許第 4, 0 1 7, 4 3 8 号 明細書) ; (III) ポリエポキシド化合物とケチミン化された 1 級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物 (例えば、特開昭 5 9 - 4 3 0 1 3 号 公報) 等を挙げることができる。

上記アミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるポリエポキシド化合物は、エポキシ基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物であり、一般に少なくとも 2 0 0、好ましくは 4 0 0 ~ 3, 0 0 0、更に好ましくは 8 0 0 ~ 2, 0 0 0 の範囲内の数平均分子量を有するものが適しており、特にポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。

該ポリエポキシド化合物の形成のために用い得るポリフェノール化合物としては、例えば、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2, 2 - プロパン、4, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1 - エタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1 - イソブタン、ビス (4 - ヒドロキシ - tert - ブチル - フェニル) - 2, 2 - プロパン、ビス (2 - ヒドロキシナフチル) メタン、テトラ (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 2, 2 - エタン、4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等を挙げることができる。

該ポリエポキシド化合物は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと一部反応させたものであってもよく、更にまた、 ϵ -カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであってもよい。

【0010】

アミノ基含有エポキシ樹脂（A）は、数平均分子量は、500～5,000の範囲内、特に600～4,500、さらに好ましくは800～4,000の範囲内の数平均分子量、アミン価が40～80 mg KOH/gの範囲、1級水酸基価が10～200 mg KOH/gの範囲、溶解性パラメーター δ_A が9.5～11.5の範囲であるものが適している。溶解性パラメーターは次の（注1）で示されるパラメーターである。

（注1）溶解性パラメーター：溶解性パラメーター（SP値、solubility parameter）は、液体分子の分子間相互作用の尺度を表す。本発明において、SP値は下記数式（1）を用いて計算した値である。

$$SP = SP_1 \times fw_1 + SP_2 \times fw_2 + \dots + SP_n \times fw_n \dots (1)$$
 上記数式（1）において、 SP_1 , SP_2 , ..., SP_n は、各モノマーのSP値 fw_1 , fw_2 , ..., fw_n は各モノマー総量に対する重量分率を表わす。重合性モノマーのSP値は、J. Paint Technology, vol. 42, 176 (1970) にまとめられている。また、上記文献に記載されていないモノマーに関しては製造メーカーのカタログ値を使用することができる。

このアミノ基含有エポキシ樹脂（A）は、アミノ基含有アクリル樹脂（B）とともにカチオン電着塗料中に配合することによって耐候性、防食性に優れた塗膜を形成することができる。

【0011】

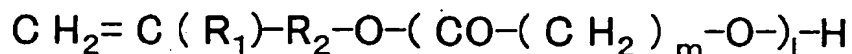
アミノ基含有アクリル樹脂（B）：

本発明で使用されるアミノ基含有アクリル系樹脂（B）は、水酸基含有モノマー（b）にラクトン類を付加してなる式（1）又は式（2）で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー（b-1）と、グリシジル（メタ）アクリレート（b-2）を必須成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モ

ノマー (b-3) をラジカル共重合反応して共重合体樹脂を得た後、さらにアミノ基含有化合物 (b-4) を付加して製造される。

【0012】

【化5】



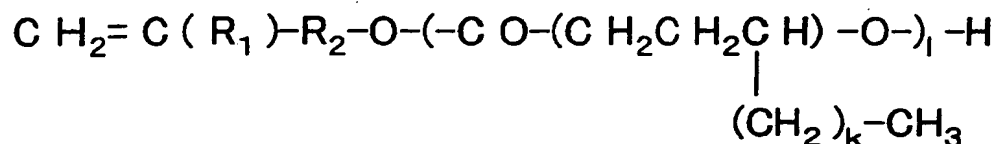
【0013】

式 (1)

(R_1 は H、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は、又は $-(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は $-\text{O}-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_n-$ のいずれかを表し、 $l=3\sim 10$ 、 $m=4\sim 8$ 、 $n=1\sim 10$ の整数を表す)

【0014】

【化6】



【0015】

式 (2)

(R_1 は H、又はアルキル基を表し、 R_2 は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は、又は $-(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、又は $-\text{O}-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_n-$ のいずれかを表し、 $l=3\sim 10$ 、 $k=0\sim 4$ 、 $n=1\sim 10$ の整数を表す)

水酸基含有アクリル系モノマー (b) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートが挙げられ、ラクトン類を付加することによって式 (1) 又は式 (2) で示されるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー (b-1) を得ることができる。

例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとカプロラクトンとの付加生成物として、プラクセル FA-3、及びプラクセル FM-3 (以上、ダイセ

ル株式会社製、商品名)等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上組み合わせ使用することができる。

【0016】

ポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー (b-1) の含有量は、樹脂 (B) を構成するモノマー成分の総合計量を基準とし5~40重量%、好ましくは10~35重量%がよい。

ポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー (b-1) の含有量が40重量%を越えると、樹脂 (B) が軟質化し、電着塗膜の防食性が悪くなる。逆に5重量%未満では該樹脂 (B) とアミノ基含有エポキシ樹脂 (A) との相溶性が悪くなり、塗料安定性が悪くなり、また仕上り性 (塗膜外観) も悪くなる。

また水溶化のためにグリシジル (メタ) アクリレート (b-2) に活性水素含有アミン化合物を付加、又は開環共重合させて、末端に活性水素含有アミン化合物を付加することもでき、グリシジル (メタ) アクリレート (b-2) の含有量は、樹脂 (B) を構成するモノマー成分の総合計量を基準とし2~30重量%、好ましくは5~25重量%がよい。

グリシジル (メタ) アクリレート (b-2) の含有量が30重量%を越えると、樹脂 (B) を配合したカチオン電着塗膜の耐候性が悪くなる。また2重量%未満では樹脂 (B) の水分散性が悪くなる。

【0017】

その他のラジカル共重合性モノマー (b-3) には、上記と同様の水酸基含有アクリル系モノマー (b) が使用でき、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等。

アミノ基含有アクリル系モノマーも用いることができる。例えば、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジ-tert-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等が使用される。

他に、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、

n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。これ等の（6-3）のモノマーは、樹脂（B）を構成するモノマー成分の総合計を基準として30～93重量部を使用するが、30重量部以下では耐食性、耐候性が悪くなり、90重量部以上ではアミノ基含有樹脂との相溶性、水分散性が悪くなる。

【0018】

ラジカル共重合反応に用いる有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等のような芳香族系炭化水素溶剤；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のようなケトン系溶剤；n-ブタノール、エチルセルソルブ、ブチルセロソルブ、メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルのようなアルコール系溶剤等を使用することができる。これらの有機溶剤は1種類、もしくは複数を組み合わせた混合物のいずれのものでも使用することができる。

ラジカル共重合反応は、一般的にはチッ素等の不活性ガスの存在下で約50℃～約300℃好ましくは約60℃～250℃に保持された上記有機溶剤中に上記モノマー成分を約1時間～約24時間、好ましくは約2時間～約10時間ラジカル共重合反応を行うことができる。

【0019】

水分散性付与のために付加するアミノ基含有化合物（b-4）としては、1級モノー及びポリアミン、2級モノーポリアミン又は1、2級混合ポリアミン、ケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノー及びポリアミン、ケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物が挙げられ、具体的には、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミンのケチミン化物などを用いるのが好ましい。

【0020】

アミノ基含有アクリル樹脂（B）は、数平均分子量は、1,000～50,000の範囲内、好ましくは2,000～20,000の範囲内の数平均分子量が

よい。数平均分子量が1,000未満であるとエマルションの安定性が損なわれ、また数平均分子量が50,000を越えると塗膜表面の平滑性が損なわれるので共に好ましくない。

アミノ基含有アクリル樹脂(B)のアミン価は10~125mg KOH/gの範囲、水酸基価が10~300mg KOH/g、溶解性パラメーター δ_A (注1)は、9.5~11.5の範囲であるものが適している。

アミン価が125mg KOH/gを越えると、樹脂(B)の親水性が高くなり電着塗膜の耐候性、防食性等の性能が劣る。また、10mg KOH/gを下回ると、該樹脂(B)によるエマルションの水分散性が著しく悪化する。

水酸基価が300mg KOH/gを越えると、樹脂(B)の親水性が高くなり、電着塗膜の耐食性が悪くなり、逆に10mg KOH/g未満では該樹脂(B)による水分散性の低下と、架橋密度の低下による塗膜性能の劣化を引き起こす。

溶解性パラメーター δ_A が9.5以下ではアミノ基含有エポキシ樹脂との相溶性が悪くなり、11.5以上では耐候性が悪くなる。

本発明においては、アミノ基含有エポキシ樹脂(A)とアミノ基含有エポキシ樹脂(B)のSP値の差は0~0.7であることが好ましい。SP値の差が0.7を越えると長期間での塗料安定性が劣ったり、両樹脂を含有する塗膜が層分離したことによって、密着性や耐湿性の低下が見られる。

【0021】

ブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)：

ブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)は、ポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤とのほぼ化学理論量での付加反応生成物である。ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、従来からあるものが使用でき、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(通常「MDI」と呼ばれる)、クルードMDI、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂肪族又は脂環族のポリイソシアネ

ート化合物；

これらのポリシアネート化合物の環化重合体、イソシアネートビュレット体；これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物などを挙げることができる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

【0022】

一方、前記イソシアネートブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温において安定であるが、塗膜の焼付け温度（通常約100～200℃）に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。

このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-*t*-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；*n*-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げるができる。

これらのブロック剤の他に、互いに反応性の異なる2個の水酸基を有する分子量76～150のジオール、及び分子量106～500のカルボキシル基含有ジオールをブロック剤として用いたブロックポリイソシアネート架橋剤（II）を用いることもできる。

【0023】

上記、ジオールは、反応性の異なる2個の水酸基、例えば、1級水酸基と2級水酸基、1級水酸基と3級水酸基、2級水酸基と3級水酸基との組み合わせの2個の水酸基を有し、且つ76～150の分子量を有するものであり、例えば、ブ

ロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、3-メチル-1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、3-メチル-4, 3-ペンタンジオール、3-メチル-4, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオールなどの反応性の異なる2個の水酸基を有するジオール類を挙げることができる。

なかでもプロピレングリコールがブロック化ポリイソシアネートの反応性、加熱減量の低減、塗料の貯蔵安定性などの観点から好適である。これらのジオールは、通常、反応性の高いほうの水酸基からイソシアネート基と反応しイソシアネート基をブロック化する。

上記のカルボキシル基含有ジオールには、分子量106～500のカルボキシル基含有ジオールが包含され、分子中にカルボキシル基を有することによって、低温解離性が向上し低温での硬化性を向上させることができ、特に、硬化触媒として、有機錫化合物を使用した場合に低温での硬化性を大きく向上させることができる。

カルボキシル基含有ジオールとしては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、ジメチロール吉草酸、グリセリン酸等を挙げることができる。

【0024】

カチオン電着塗料におけるカチオン性樹脂組成物は、アミノ基含有エポキシ樹脂(A)、アミノ基含有アクリル樹脂(B)、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)を含有し、上記、樹脂(A)、樹脂(B)、硬化剤(C)の合計固形分を基準にして、樹脂(A)を5～80重量%、樹脂(B)が5～80重量%、硬化剤(C)を10～40重量%含有することが好ましい。

上記カチオン性樹脂組成物の中和分散は、アミノ基含有エポキシ樹脂(A)、アミノ基含有アクリル樹脂(B)、及びブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)を配合後、十分に混ぜ合わせて溶解ワニスを作成し、それを、ぎ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸などから選ばれる中和剤の1種または併用したものにより水分散し、カチオン電着塗料用エマルシヨ

ンが得ることができる。

アミノ基含有エポキシ樹脂（A）が5重量%以下では防食性が低下し、80重量%を越えると耐候性が低下する。アミノ基含有アクリル樹脂（B）が5重量%未満では耐候性が低下し、また80重量%を越えると防食性が低下する。ブロックポリイソシアネート硬化剤（C）が10重量%未満であると硬化性が低下し、40重量%を越えると塗料の貯蔵安定性の低下を招く。

また、中和剤として酢酸及び／又はギ酸を用いると、仕上がり性、つきまわり性、低温硬化性、塗料の安定性などが優れるので好ましい。

【0025】

カチオン性樹脂組成物は、防錆剤としてビスマス化合物を添加することが好ましく、ビスマス化合物としては特に限定しないが、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、硝酸ビスマス、ケイ酸ビスマスなどが挙げられ、これらの中でも水酸化ビスマスが好ましい。

他に2種以上の有機酸と上記ビスマス化合物を反応させることによって製造され、該有機酸の少なくとも1種は脂肪族ヒドロキシカルボン酸を用いてなる（オキシ）有機酸ビスマス塩を使用することができる。

該（オキシ）有機酸ビスマス塩の製造に用いられる脂肪族カルボン酸としては、例えばグリコール酸、グリセリン酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、ジヒドロキシコハク酸、トリヒドロキシコハク酸、メチルマロン酸、安息香酸、クエン酸などが挙げられる。

カチオン電着塗料におけるビスマス化合物の含有量は、厳密に規定されるものではなく、塗料に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができ、通常、カチオン電着塗料組成物中のアミノ基含有エポキシ樹脂（A）、アミノ基含有アクリル樹脂（B）、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）などカチオン性樹脂組成物の固形分合計100重量部に対してビスマス化合物の含有量が0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の範囲内となるようにするのが好適である。

【0026】

カチオン電着塗料組成物は、上記した以外に硬化触媒として錫化合物を含有することができる。該錫化合物としては、例えば、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドなどの有機錫化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ベンゾエート、ジブチル錫ベンゾエート、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどのジアルキル錫の脂肪族または芳香族カルボン酸塩等を挙げることができ、このうち低温硬化性の点からジアルキル錫芳香族カルボン酸塩などが好適である。

上記、錫化合物の含有量は、厳密に規定されるものではなく、カチオン電着塗料組成物に要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができ、通常、カチオン電着塗料組成物中のカチオン性樹脂組成物固形分 1 0 0 重量％に対して、錫含有量が 0. 0 1 ~ 8. 0 重量％、好ましくは 0. 0 5 ~ 5. 0 重量部の範囲内にするのが好適である。

本発明のカチオン性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、着色顔料、体質顔料、有機溶剤、顔料分散剤、表面調整剤などを配合することができる。

【 0 0 2 7 】

上記、カチオン性樹脂組成物からなるカチオン電着塗料は、カチオン電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができる。電着塗装は、一般には、固形分濃度が約 5. 0 ~ 4 0 重量％となるように脱イオン水などで希釈し、さらに pH を 5. 5 ~ 9. 0 の範囲内に調整したカチオン電着塗料組成物浴を、通常、浴温 1 5 ~ 3 5 °C に調整し、負荷電圧 1 0 0 ~ 4 0 0 V の条件で行うことができる。

該組成物を用いて形成し得るカチオン電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般的には、硬化塗膜に基づいて 1 0 ~ 4 0 μ m の範囲内が好ましい。また、塗膜の焼き付け温度は、被塗物表面で一般に 1 2 0 ~ 2 0 0 °C の範囲、好ましくは 1 4 0 ~ 1 8 0 °C 温度が適しており、焼き付け時間は 5 ~ 6 0 分、好ましくは 1 0 ~ 3 0 分程度、被塗物表面が保持されることが好ましい。

また本発明のカチオン性樹脂組成物は、カチオン電着塗装以外に、溶剤型塗料として静電塗装、ロール塗装等により鋼板の防食プライマーとして使用できる。またブロック化イソシアネート硬化剤の代わりに 2 液型常乾塗料又は接着剤とし

での使用も可能である。

【 0 0 2 8 】

【 実施例 】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

アミノ基含有エポキシ樹脂の製造

製造例 1

エピコート 8 2 8 E L (ジャパンエポキシレジン社製、商品名、エポキシ樹脂
エポキシ当量 1 9 0 分子量 3 8 0) 1 1 4 3 g、ビスフェノール A 4 5 7 g、ジメチルベンジルアミン 0.2 g を加え、130℃でエポキシ当量 8 0 0 になるまで反応させた。ブチルセロソルブ 1 0 0 g で希釈した。

次にジエタノールアミン 1 6 0 g、ジエチレントリアミンのケチミン化物 6 5 g を加え、120℃で4時間反応させ、ブチルセロソルブ 3 5 5 g を加え、アミン価 6 2 m g K O H / g、固形分約 8 0 % のアミノ基含有エポキシ樹脂 (A - 1) を得た。

【 0 0 2 9 】

製造例 2 変性用アクリル樹脂 (a₁) の製造

使用するすべての重合性不飽和モノマー及び有機溶剤は、使用する前に、窒素ガスを1時間通送することにより、脱気(脱酸素)を行った。

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 3 0 g を仕込み、窒素ガスを通送しながら 1 1 5℃ に加熱し、この中に重合性不飽和モノマーとして、スチレン 1 0 g、メチルメタクリレート 2 0 g、n-ブチルメタクリレート 3 6 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3 0 g、アクリル酸 4 g、ラジカル重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 7 g の混合物を3時間かけて滴下した。その後、115℃で1時間放置してから、さらに 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 0. 5 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5 g を1時間かけて滴下し、115℃で1時間放置して固形分約 7 5

%の変性用アクリル樹脂 (a_1) を得た。得られた変性用アクリル樹脂 (a_1) は、数平均分子量約 3 0 0 0 を有していた。

【 0 0 3 0 】

製造例 3

エピコート 8 2 8 E L (ジャパンエポキシレジン社製、商品名、エポキシ樹脂
エポキシ当量 1 9 0 分子量 3 8 0) 1 0 1 8 g、ビスフェノール A 3 8 2 g、ジメチルベンジルアミン 0.2 g を加え、130℃でエポキシ当量 7 0 0 になるまで反応させ、ブチルセロソルブ 1 0 0 g で希釈した。

次に、製造例 2 で得た変性用アクリル樹脂 (a_1) 2 8 0 g、ジエタノールアミン 1 5 3 g、ジエチレントリアミンのケチミン化物 6 5 g を加え、120℃で 4 時間反応させ、ブチルセルソルブ 2 8 8 g を加え、アミン価 6 0 m g K O H / g、固形分 8 0 % のアミノ基含有エポキシ樹脂 (A - 2) を得た。

表 1 に配合内容を示す。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

表 1

	製造例 1	製造例 3
アミノ基含有エポキシ樹脂	(A-1)	(A-2)
エピコート 828EL	1143	1018
ビスフェノール A	457	382
ジメチルベンジルアミン	0.2	0.2
ブチルセロソルブ	100	100
変性アクリル (a_1)	0	280
ジエタノールアミン	160	153
ジエチレントリアミンのケチミン化物	65	65
ブチルセロソルブ	355	288
固形分 (%)	80	80
アミン価 mgKOH/g	61.8	59.7
1級水酸基価 mgKOH/g	93.7	89.4

【 0 0 3 2 】

アミノ基含有アクリル樹脂の製造

製造例 4 (実施例用)

使用するすべての重合性不飽和モノマー及び有機溶剤は、使用する前に、窒素

ガスを1時間通送することにより、脱気（脱酸素）を行った。

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に溶剤としてブチルセロソルブ10部、メチルイソブチルケトン20部、を仕込み、窒素ガスを通送しながら115℃に加熱した。

この中に重合性不飽和モノマーとして、スチレン10部、メチルメタクリレート40部、*n*-ブチルメタクリレート10部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5部、FM-6（ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート、数平均分子量814）20部、グリシジルメタクリレート15部、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）5部の混合物を3時間かけて滴下した。

その後、115℃で1時間放置してから、さらに2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.5部、メチルイソブチルケトン5部を1時間かけて滴下し、115℃で1時間放置してアクリル共重合体溶液を得た。

得られたアクリル共重合体は、数平均分子量約4000を有していた。ついで、アクリル共重合体溶液を115℃に保持し、この中にジエタノールアミン10.8部を加え120℃に加熱昇温し、同温度に5時間保持した後、冷却して固形分約75%のアミノ基含有アクリル樹脂No. 1を得た。

【0033】

製造例5、6（実施例用）

表2に示す配合組成で、製造例4と同様な操作を行いアミノ基含有アクリル樹脂No. 2～3を得た。

【0034】

製造例7、8（比較例用）

表2に示す配合組成で、製造例4と同様な操作を行いアミノ基含有アクリル樹脂No. 4～5を得た。

【0035】

【表 2】

表2

	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8
アミノ基含有アクリル樹脂	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
ブチルセロソルブ	10	10	10	10	10
メチルイソブチルケトン	20	20	20	20	20
ステレン	10	10	20	20	10
メチルメタクリレート	40	36	40	45	40
n-ブチルメタクリレート	10	10	10	10	15
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5	5	0	10	0
FM-6 (注2)	20				
FM-3 (注3)		30			
FA-5 (注4)			10		
FA-1 (注5)					20
グリシジルメタクリレート	15	9	20	15	15
2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	5	7	3	5	5
2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
メチルイソブチルケトン	5	5	5	5	5
ジエタノールアミン	10.8	5	14.5	10.8	10.8
ジエチレントリアミンのケチミン化物		4			
計	151.3	151.5	153	151.3	151.3
固形分	75.1	75.4	74.7	75.1	75.1
アミン価 mgKOH/g	50.8	38.1	67.8	50.8	50.8
1級水酸基価 mgKOH/g	132.7	96.8	142.7	139.6	144.5

【0036】

(注2) FM-6 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート、数平均分子量 814)

(注3) FM-3 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート、数平均分子量 472)

(注4) FA-5 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート、数平均分子量 686)

(注5) FA-1 (ダイセル化学工業社製、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート、数平均分子量 230)

【0037】

製造例 9 ブロック化ポリイソシアネート硬化剤 (脂環族系) の製造例

イソホロンジイソシアネート 222 g、メチルイソブチルケトン 44 g に 50℃ でメチルエチルケトオキシム 174 g をゆっくり滴下し、固形分 90% のブロック化ポリイソシアネート硬化剤 No. 1 を得た。

【 0 0 3 8 】

製造例 1 0 ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（芳香族系）の製造例

M-200（三井化学社製、商品名、クルードMDI）270 g、メチルイソブチルケトン60 gを加え70℃に昇温した。ジエチレングリコールモノエチルエーテル273 gをゆっくり加えた後、90℃に昇温した。この温度を保ちながら経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネートの吸収がなくなったことを確認することにより、固形分90%のブロック化ポリイソシアネート硬化剤No. 2を得た。

【 0 0 3 9 】

製造例 1 1 エマルションNo. 1の製造例

製造例 1 で得た80%のアミノ基含有エポキシ樹脂（A-1）を37.5部（固形分30部）、及び製造例 4 で得た75%のアミノ基含有アクリル樹脂No. 1を53.3部（固形分40部）、90%のブロック化ポリイソシアネート硬化剤No. 1（イソホロンジイソシアネートのメチルエチルケトオキシムブロック化物）を33.3部（固形分30部）、10%ギ酸8.2部を配合して均一に攪拌した後、脱イオン水163.4部を強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、固形分34%のカチオン電着塗料用のエマルションNo. 1を得た。

【 0 0 4 0 】

製造例 1 2 ~ 1 6 エマルションNo. 2 ~ 6の製造例

表 3 のような配合にて、エマルションNo. 2 ~ 6を得た。

【 0 0 4 1 】

【表 3】

表3 エマルシヨンの配合内容

エマルシヨンの配合内容		製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16
エマルシヨンの配合内容		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
樹脂(A)	80% アミン付加工エポキシ樹脂 A-1	37.5 (30)		25.0 (20)		37.5 (30)	
	80% アミン付加工エポキシ樹脂 A-2		37.5 (30)		50 (40)		37.5 (30)
樹脂(B)	75% アミン付加工アクリル樹脂 No.1	53.3 (40)					
	75% アミン付加工アクリル樹脂 No.2		53.3 (40)		40 (30)		
	75% アミン付加工アクリル樹脂 No.3			66.7 (50)			
	75% アミン付加工アクリル樹脂 No.4					53.3 (40)	
	75% アミン付加工アクリル樹脂 No.5						53.3 (40)
硬化剤(C)	90% 硬化剤 No.1	33.3 (30)		16.7 (15)	16.7 (15)	16.7 (15)	16.7 (15)
	90% 硬化剤 No.2		33.3 (30)	16.7 (15)	16.7 (15)	16.7 (15)	16.7 (15)
脱イオン水		161.7	161.7	160.7	162.4	161.6	161.6
34% エマルシヨンの		294 (100)	294 (100)	294 (100)	294 (100)	294 (100)	294 (100)
樹脂(A)と樹脂(B)のSP値の差		0.3	0.2	0.5	0.2	1	0.8

【0042】

製造例 17

顔料分散ペーストの製造例

60%の第4級アンモニウム塩型エポキシ樹脂5.83部(固形分3.5部)、チタン白14.5部、カーボンプラック0.4部、体質顔料7.0部、水酸化ビスマス2.0部、脱イオン水2.24部を加え、固形分55.0重量%の顔料分散ペーストを得た。

【0043】

実施例及び比較例

実施例 1

カチオン電着塗料No. 1の製造例

34%のカチオン電着塗料用のエマルシヨンのNo. 1 294部(固形分100部)に、55%の顔料分散ペースト49.8部(固形分27.4部)、及び脱イオン水293.2部を加え、固形分20%のカチオン電着塗料No. 1を得た。

【0044】

実施例 2～4、及び比較例 1～2

表4のように配合し、カチオン電着塗料No. 2～No. 6を得た。そのカチオン電着塗料を用いて、以下の試験条件に従い試験に供した結果を表4に示す。

【0045】

試験板の作成

上記、実施例及び比較例で得た各カチオン電着塗料中に、パルボンド#3020（日本パーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤）で化成処理した、0.8×150×70mmの冷延ダル鋼板、及び亜鉛メッキ鋼板を用いて電着塗装を行った。焼き付け温度－時間は170℃－20分間として電気熱風乾燥機を用い、得られた試験板を用いて、以下の条件により試験を行った。その結果を表4に示す。

なお防食性（注7）において、亜鉛メッキ鋼板を用いた防食性が低下しているのは、塗膜の層分離により塗膜間に応力が発生し、フクレ（スジ状）が発生し易くなったものと思われる。

【0046】

【表4】

表4 カチオン電着塗料の塗料配合、及び試験結果

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	
カチオン電着塗料		No 1	No 2	No 3	No 4	No 5	No 6	
塗料 配合	エマルジョンNo.1	294						
	エマルジョンNo.2		294					
	エマルジョンNo.3			294				
	エマルジョンNo.4				294			
	エマルジョンNo.5					294		
	エマルジョンNo.6						294	
	顔料ペースト	498	498	498	498	498	498	
	脱イオン水	2932	2932	2932	2932	2932	2932	
	20% 溶	637	637	637	637	637	637	
樹脂(A)と樹脂(B)のSP値の差		0.3	0.2	0.5	0.2	1.0	0.8	
試験 結果	耐候性(注6)	91	92	93	92	89	85	保持率(%)
	防食性(注7)	26	25	27	26	38	35	錆幅(mm)
	UF適性(注8)	○	○	○	○	×	△	回復率
	付着性(注9)	○	○	○	○	×	△	ゴバン目残存率
	塗料安定性1(注10)	○	○	○	○	×	△	濾過残さ量
	塗料安定性2(注11)	○	○	○	○	×	×	仕上がり性

【0047】

(注 6) 耐候性：サンシャインウェザーメーターにて 2 0 0 時間促進耐候性試験を行い、試験板（冷延鋼板の化成処理を使用）の光沢を J I S K - 5 4 0 0 7. 6 (1 9 9 0) の 6 0 ° グロスに従って光沢保持率を調べた。

(注 7) 防食性：焼き付け温度 1 7 0 ° C - 2 0 分間で得られた各電着塗板（亜鉛メッキ鋼板の化成処理を使用）に、素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカット傷を入れ、これを J I S Z - 2 3 7 1 に準じて 8 4 0 時間耐塩水噴霧試験を行い、ナイフ傷からの錆、フクレ幅（片側）の長さを評価した。

(注 8) U F 適性：ラボ実験用の U F 膜 N T U - 2 1 2 （日東電工社製、商品名、U F 平膜）を用いて、カチオン電着塗料中にりん酸亜鉛化成処理液を 5 0 0 0 p p m を添加し、図 1 のような装置を用いて塗料を循環させた後、カチオン電着塗料を循環を閉塞させて U F 膜にシェアをかけ、閉塞後の濾液の回復率（透過量）の試験を行った

図 1 の 1 は塗料循環用のモーターであり、2 は U F 膜を入れる容器である。3 はカチオン電着浴であり、ここから 4 により塗料が供給され、1 で塗料が循環される。1 で循環された塗料は 2 に送られ U F 膜を通じて 3 液と塗料に分別される。分別された塗料は 5 でカチオン電着浴注に戻され、6 で 3 液の量を測定する。

○は、回復率が 8 5 % 以上

△は、7 5 ~ 8 5 %

×は、7 5 % 未満

(注 9) 付着性：各々のカチオン電着塗料を電着塗装し、焼き付け硬化して試験板（亜鉛メッキ鋼板の化成処理を使用）とした。そののち 5 0 ° C プリスターボックス内に 2 4 0 時間放置し、2 m m 角のゴバン目にてカットを入れセロハン粘着テープにて剥離試験を行った

○は、問題なし

△は、残存率が 9 5 ~ 9 9 個 / 1 0 0

×は、残存率が 9 4 個以下 / 1 0 0

(注 1 0) 塗料安定性 1：上記 U F 適性試験後の塗料の残さ量を測定した

○は、1 0 m l / L 以下

△は、1 0 ~ 2 0 m g / L

×は、20 mg/L を越えるもの。

(注 1 1) 塗料安定性 2 : 上記 UF 適性試験後、該カチオン電着塗料を用いて電着塗装を行い仕上がり性を評価した

○は、問題なく良好

△は、肌荒れ、ツヤビケがみられる

×は、肌荒れ、ツヤビケがひどい。

【0048】

【発明の効果】

本発明のカチオン性樹脂組成物であるアミノ基含有エポキシ樹脂 (A)、及びアミノ基含有アクリル樹脂 (B)、及びブロック化ポリイソシアネート硬化剤 (C) を、固形分の総合計量に対して、樹脂 (A) を 5 ~ 80 重量%、樹脂 (B) を 5 ~ 80 重量%、硬化剤 (C) を 10 ~ 40 重量%の割合で含有し、さらにアミノ基含有エポキシ樹脂 (A) とアミノ基含有アクリル樹脂 (B) の溶解性パラメーターの差が 0 ~ 0.7 の範囲であることによって耐候性と防食性が良好な塗膜が得られ、密着性や耐湿性、さらには長期間の塗料安定性に優れるカチオン電着塗料組成物を得ることができる。

樹脂 (B) を構成するモノマーの種類と配合割合を特定することによって、樹脂 (B) を含有するエマルションが多くの水酸基を有するため、塗料として鋼板の界面に析出した場合、付着活性点として防食性向上に寄与する。

さらに樹脂 (B) を構成するモノマーの種類と配合割合を特定することによって、皮 (基体樹脂) / 芯 (硬化剤) 成分からなるエマルションにおいて、皮のより表層にアミン付加アクリル樹脂 (B)、皮の内部にアミン付加エポキシ樹脂 (A) が形成して耐候性向上に寄与する。

また溶解性パラメーターの差が 0 ~ 0.7 の範囲であることによって、長期間のシェアが塗料にかかった場合でも、エマルション粒子が破壊することなく塗料安定性が良好である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ラボ UF 適性試験装置のモデル図である。

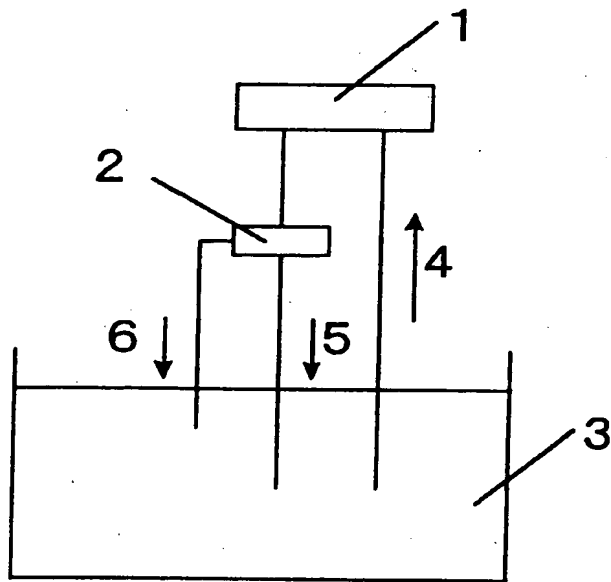
【符号の説明】

1. 塗料循環用のモーター
2. UF膜を入れる容器
3. カチオン電着浴
4. カチオン塗料の吸入
5. カチオン塗料の供給
6. 濾液（透過量を測定）

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 耐候性、防食性、密着性、長期間での塗料安定性に優れるカチオン性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記成分、

成分（A）：エポキシ当量が400～3000のエポキシ樹脂（a-1）にアミノ基含有化合物（a-2）を付加して得られるアミノ基含有エポキシ樹脂（A）、成分（B）：水酸基含有アクリル系モノマー（b）にラクトン類を付加してなるポリラクトン変性水酸基含有ラジカル共重合性モノマー（b-1）と、グリシジル（メタ）アクリレート（b-2）を必須成分とし、さらにその他のラジカル共重合性モノマー（b-3）をラジカル共重合して得られる共重合体樹脂に、アミノ基含有化合物（b-4）を付加して得られるアミノ基含有アクリル樹脂（B）、成分（C）：硬化成分としてブロック化ポリイソシアネート硬化剤（C）を含有し、上記、成分（A）、成分（B）、成分（C）の固形分合計を基準にして、成分（A）を5～80重量%、成分（B）が5～80重量%、成分（C）を10～40重量%含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物である。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏 名	関西ペイント株式会社